

②日本分類
42 D 0
44 A 0
42 G 0
42 A 3

日本国特許庁

⑩特許公報

⑪特許出願公告
昭44-18369

④公告 昭和44年(1969)8月12日

発明の数 4

(全10頁)

1

④高度の高分子相互配列体からなる繊維及びその製造方法

④特 願 昭41-560
④出 願 昭41(1966)1月7日
④発 明 者 岡本三宜
大津市園山2の445
同 渡辺幸二
同 所
同 温品恭彦
京都市東山区山科安朱東海道町2
0の4
同 相沢恒夫
大津園山2の88の1
④出 願 人 東洋レーヨン株式会社
東京都中央区日本橋室町2の2
代 表 者 広田精一郎
代 理 人 弁理士 篠田巖

図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る繊維を製造するための紡糸装置の一実施例を示す縦断面図、第2図及び第3図はそれぞれ第1図の装置の一部に適用される吐出機構の実施例を示す縦断面図、第4図及び第5図はそれぞれ本発明に係る繊維の横断面図、第6図は同じく繊維の軸方向の断面を表わした縦断面図である。

発明の詳細な説明

本発明は高分子化合物からなる繊維に関するものである。さらに詳しくは繊維断面においては単位成分が高度に分散しているとともに、その軸方向に連続的に配列しているような改良された性質を有する繊維に係るものである。

これまでの合成高分子重合体(以下ポリマという)からなる繊維は、数多くの長所をもっているにもかかわらず、その長所が場合によつては欠点となつている場合がある。そのため産業上多くの用途をもたらしことが制限されている場合が多い。

2

それはそのポリマの性質に大きく依存している。

ポリマを繊維としたとき、ヤング率の低い場合、高すぎる場合、染色性に劣る場合、染色堅牢度が劣る場合、収縮性が高い場合、低い場合、寸法安定性に劣る場合、羊毛様の糸にしたいとき、表面感触が悪い場合、フィブリル化しなくともできない場合、熱的に性質が変化しやすい場合、ゴムなどとの接着性に劣る場合などの他、極細繊維ができない場合、捲縮安定性を増加したい場合、耐屈曲性を上下させたい場合、繊維の密度を変化させたい場合、またタイヤコードの寸法安定性フラットスポット性を少くしたい場合、つり糸などのテグスの特性をかえたい場合、ギターなどの弦糸の音色を変化させたい場合、繊維の静電特性を変化させたい場合、伸度、反発弾性をかえたい場合など極めて多くの要求がでてくる。そして、これらについて、これまで多くの検討がなされてきた。

その1つは、新しいポリマを発見し工業化することである。しかしながら、最近の傾向は、これらが極めて困難になつてしまつていゝことである。他の1つは、ポリマブレンドである。しかしながら、ポリマブレンドは、ポリマが高粘性高分子量なる故混合がむずかしく、分解、相互の反応をおこさないように急速混合しなければならない(混合時間があまり長いと変質するときが多い)。またあまりに混合すると相互の長所がなくなり易く、相互反応を生かしたい場合でもブロック状態ではとどまらずに、ランダム状態に変化しやすい。また、このポリマブレンドによつて得た繊維は分散したポリマが軸方向に長く連続しておらず、そのためその強力や特性が十分に生かせないという欠点がある。

更に、これまでの単なるはり合せ複合繊維や又は単なる被覆複合繊維では、共通して剥離という問題が多く、均一性に劣る。

また上述の諸要求に対する新しい性質を付与する機能に劣つてゐる。

3

本発明の目的は上述のような諸要求を満たすような能力をもつ新しい繊維を提供せんとするものである。

本発明による繊維は細繊維状の高分子配列体が多数集合して1本の繊維となつたものであつて、この繊維には少なくとも2種の高分子成分が共存し、しかもこれが紡出によつて形成されるようにした高度の高分子相互配列体からなるものである。

以下に図を参照することによつて本発明の繊維およびその製造方法の詳細を説明することにする。

第1図は本発明に係る高度の高分子相互配列体からなる繊維を紡出するための紡糸装置の縦断面図であつて、1はパックケースであり、このパックケース内に2枚の吐出板2、3から組立てられる複合吐出機構と、この吐出機構の下面に密着する集合口金板4とが組込まれている。吐出機構の上部は隔板5によつて2室に区切られており、それぞれの室にポリマAとポリマBとが混合しないように供給されるようになっていゝる。この実施例における複合吐出機構はポリマAを芯とし、これをポリマBが被覆するように吐出する被覆複合型吐出機構である。即ち吐出板2に装着された細管6の先端が下部の吐出板3の吐出孔8に装着された導入管7の中央部に挿入されるような機構になつていゝる。したがつて細管6から供給されたポリマAは導入管7から供給されたポリマBに被覆されて吐出孔8から下方へ吐出されることになるのである。集合口金板4の紡出孔9の流入側は上部に向つて大きく拡大し、それがセル10を形成している。このセル10は吐出板3に設けられた吐出孔8の少なくとも3個と対応するような関係になつており、好ましくはセル1個、したがつて紡出孔1個当り吐出孔8が3〜10、000個対応するようにすることが、本発明の繊維の特長を発揮する上においてよいのである。

集合口金板背部の吐出機構は上述の被覆複合型吐出機構のほか、第2図に示すようなはり合せ複合型吐出機構や、第3図に示すような並進型吐出機構も適用することができる。即ち第2図の吐出機構は、上下の吐出板2、3の吐出孔を管21によつて連結し、この管21の側面の一部に開口22を設けるようにしたもので、管21を通過するポリマAの側部に開口22からポリマBが浸入し下部吐出孔8からはり合せ型となつて吐出される。

4

もちろんこのはり合せ複合型機構はり合せ型に吐出されるものであれば他の形式のものであつても適用できる。第3図の吐出機構は下部吐出板3の吐出孔のうち一部を管31によつて上部の吐出板2の吐出孔と連結し、他の吐出孔は2枚の吐出板の間に開口させるようにしたものである。それ故、吐出孔8'からはポリマAのみが、吐出孔8''からはポリマBのみがそれぞれ並進して吐出されるのである。これらの吐出機構を適用した場合も下部の吐出板の吐出孔数は集合口金板の紡出孔1個当り3以上が対応するようにすることが必要である。

第1図に示す紡糸装置によつて、性質の異なるA、B2種のポリマを紡糸すると、吐出板2、3によつて構成された被覆複合型吐出機構によつて、吐出孔8からはそれぞれポリマAがポリマBによつて被覆されている連続流体が吐出され、これら多数の連続流体がひとつのセル10の中に集合され1本の繊維となつて集合口金板4の紡出孔9から紡出される。このようにして得られた繊維の横断面は第4図のようにAをBが被覆した細繊維状体が構成単位となつて高度に均一分散した形態をしたものとなる。この図においてB相互の間に描いた点線は理解しやすくするための仮想線であつて実際はその線は見えないものである。なおこの1本の繊維体内に所要の数の細繊維状被覆流体を分配分散するためには上記装置におけるセル10は必ず必要となつてくるが、その所要数が任意であるときは必ずしも必要とするものではない。

第6図は本発明の繊維の軸方向の縦断面図であつてA、Bのポリマ成分が細繊維状となつて繊維軸方向に分断することなく長く連続して配列されている。これはポリマブレンドによつて得た繊維との大きな差異であつて、ポリマブレンドによるものは各分散ポリマは長く連続してはおらず所々において分断されたものとなるのである。

第5図の繊維横断面は第1図における紡糸装置の吐出機構に第2図のはり合せ複合型吐出機構を適用した場合に得た繊維の横断面で、被覆複合型の場合と同様に各成分の細繊維状流体が高度に分配分散されたものとなつていゝる。即ちこの場合は、はり合せ型に複合した細繊維状吐出流体が集合されて1本の繊維となつたものである。同様に第3図の並進型吐出機構を適用した場合にも高度の高分子相互配列体からなる繊維とすることができる。

しかし複合吐出機構の方が同数の吐出孔数に対し、約2倍分配分散の点ですぐれている。

ここに適用されるポリマとしては種々のものが採用でき、例えばナイロン類、ポリエステル類、ポリオレフィン類、ポリビニル系重合体、ポリエーテル、ポリウレタン等などであつてこれらの任意の組合せができることは勿論、同類の組合せや共重体との組合せもすることができる。

このようにして得られた繊維は、それぞれのポリマが細かく分散され、かつ繊維軸方向に長く連続しているため、それぞれのポリマの長所がそのまま生かされ、例えばヤング率は中間的性質を有し、収縮性は少ない方向になり、かつ単純な被覆型或ははり合せ型の複合繊維に比べれば相互間剝離の少ないものとする事ができる。そしてポリマ間の接触面積を著しく向上させることができるのである。このような性質を完全に与えるためには上述した集合口金の紡出孔1個当り吐出機構の吐出孔が3個以上であるようにすることが重要となつてくる。即ち、この集合率が3よりも少ないと各成分が偏心的になり易く、繊維相互の不均一性や紡糸の安定性の点で劣つたものとなるからである。そして、この集合率が大きくなればなるほど、均質な繊維となり、曲げに対して応力が集中しにくく均一にかかり、延伸、引取り等においても安定した挙動を示すようになる。即ち集合率が高いとあたかも新しいひとつのポリマのように挙動するようになる。

集合口金背部における吐出機構が被覆複合型である場合、はり合せ複合型である場合、或は並進型である場合これらから得られた繊維はそれぞれポリマの各成分が均一に分散しているという点では同じであるが、剝離性の点からは若干性質が異なっており、被覆複合型による場合の繊維が最も剝離しにくいものとなる。これは被覆複合型の場合は、被覆内部にくるポリマAが完全にポリマBによつて分散されている確率が極めて高く、かつポリマAのまわりにポリマBの厚みがほぼ等しく分散しているためである。

上述の実施例では、集合口金背部の吐出機構は、それぞれ被覆複合型、はり合せ複合型或は並進型等を単独に適用したものであつたが、これらは2或は3を組合せて配置するようにすることも可能であり、その組合せ配置のしかたによつてさらに特有の効果をもつ繊維とすることができる。

また吐出孔の形状は円形孔のみならず変形断面のものを用いその接触効率や分散効率を上げるようにすることもできる。また紡出孔についても円形以外の種々の形状のものが適用できる。

上述のように本発明の繊維は各ポリマがその断面において多数に均一に分散したものであり、かつ繊維軸方向に長く連続したものであるので、1本の繊維に各ポリマ成分の性質が均一化してあらわれ、応力に対しては均一に挙動し、寸法安定性にすぐれ、ヤング率が自由に調整でき、またタイヤコードとした場合にはフラツトスポット性の改善されたものとする事ができる。さらには高染色性繊維、つやけし繊維とすることも自由である。またさらに発展させて、一部剝離しやすいポリマを選び、必要に応じて後処をほどこすことによつてフィブリル化繊維やひげつき繊維などを得ることもでき、極めて数多くの用途をもつた繊維である。

次に前記ポリマを前記本発明に係る製造方法及び装置を用いて紡糸して取得した本発明に係る繊維についての具体例を、比較例とともに説明する。

実施例 1

この実施例では、島成分（紡糸された糸において前記Aに相当するもの 以下同じ。）としてポリエチレンテレフタレート、海成分（紡糸された糸において前記Bに相当するもの 以下同じ。）としてナイロン6を用いたものを示す。島成分は繊維断面において多数に分散しており、かつ繊維軸方向に連続である。

ポリエチレンテレフタレートは25℃オルソ・クロロフェノール中で測定した極限粘度が0.66のものを用い、ナイロン6は98%硫酸中でナイロン6の濃度が1%の溶液の25℃相対粘度が2.35のものを用いた。

第1図に示す装置を用いた。上部分散孔8の径は0.2mmであり、孔数は500であつた。一方吐出孔の方は0.3mmの孔径であり、ロート部（セル10）は第1図に示すよりもつとなめらかな集束がなされるようなV字型形状をしているものでその吐出孔は10ホールである。

ポリエチレンテレフタレートの吐出量を11g/minとし、ナイロン6を25g/minとした。紡糸温度285℃で紡糸した。紡出雰囲気は常法に従がいクーリングチムニーを用いた。チム

ニ-風は22℃で吹出し部の風速を4.0 m/minとした。紡出状態についてバラス効果は普通で、ポリマブレンド紡糸のよう異常に大きいということは全くなく、メルトフラクチュアも認められなかった。この特徴は以後の実施例において共通であつた。引取速度は1000 m/minである。

次いで、熱ピン、熱板延伸を行なつた。熱ピンは6.5 mmの直径を有し、梨地の表面を有するピンで90℃であり、熱板は165℃の表面温度を有する長さ20 cmの熱板である。

糸を250 m/minで4.1倍延伸し、巻取張力は0.29 g/デニールとした。

得られた繊維のデニールは各約8デニールあつた。この糸は第4図に示すような繊維断面で、ナイロン6の海成分中に50本のポリエチレンテレフタレート島成分が分散しており、かつ繊維軸方向に完全に連続であつた。

得られた糸の強度は5.9 g/d、伸度30.2%、ヤング率45 g/d、沸騰水収縮率7.5%であつた。一方ナイロン6 100%の糸のヤング率は30 g/d以下であるのでヤング率がかなり向上していることが認められた。なお、この糸をギ酸に浸漬し、ナイロン6を溶解除去した所、連続した超極細のポリエチレンテレフタレートのマルチフィラメントが得られた。このモノフィラメントは約0.058デニールであり、強度5.6 g/d、伸度12%の値をもつていた。

実施例 2

島成分としてポリエチレンテレフタレートで25℃オルソクロロフェノール25℃で0.74の極限粘度のもの、ナイロン6を海成分として25℃98%硫酸中でナイロン濃度1%のときの相対粘度2.35のもので、いずれにも酸化チタンが0.5%/ポリマのものをを用いた。装置は第1図の形式のものに第2図の構成の分配板をもつものを用いた。この分配孔の孔径は0.25 mmでこの孔が790孔ある。一方吐出孔は0.3 mmの孔径で10ホールである。ポリエチレンテレフタレートの吐出量は4.4 g/min、ナイロン6は6.6 g/minであり、運転においては海成分に当るナイロン6の方を先に吐出しておいてから、島成分のポリエチレンテレフタレートを吐出することがうまく紡糸するための秘訣である。紡糸温度は280℃としたが溶融温度はポリエチレンテ

レフタレートを290℃、ナイロン6は280℃とした。チムニー温度は吹き出し口で22℃35 m/minの風を用いた。巻取速度は1000 m/minとした。次いで常法に従がい延伸し、熱ピンは3.5 mmの直径のもので90℃、熱板は20 cmの長さのもので160℃のものをを用い、300 m/minで3.4倍延伸した。巻取張力を0.20 g/dとした。

この糸は各約3デニールから成り、海成分であるナイロン6の中にポリエチレンテレフタレートの島成分が分散し、79本が繊維軸方向につらなつていものである。

ギ酸でナイロン6を溶解除去した所79本の超極細ポリエチレンテレフタレートマルチ連続フィラメントが得られ、そのデニールは約0.015デニールで強度は5.8 g/dであつた。

実施例 3

ポリプロピレンで135℃テトラリン中の極限粘度1.38のものを島成分とし、ポリエチレンテレフタレートで25℃オルソクロロフェノール中の極限粘度0.60のものを海成分とし、共に0.5%のTiO₂を含むものをを用いた。

第1図に示すような装置(ただし集合部(セル10)はもつとなめらかなロート状である)分配板孔は500孔、一方吐出孔は0.3 mmで20ホールである。ポリプロピレンは4.7 g/minで、ポリエチレンテレフタレートは18.9 g/minで吐出した。

紡糸温度は290℃、チムニーは22℃、30 m/minで800 m/minで巻き取つた。

次いで95℃熱ピン(直径6.5 mm)、150℃熱板(長さ30 cm)を用いて、3.8倍、250 m/minで延伸した。巻取張力は0.2 g/dである。糸は3.5デニールdで、ポリエチレンテレフタレート中に(第4図)25本のポリプロピレン島が分散含有されており、それらは繊維軸方向に完全に連続であつた。得られた糸の強度は4.7 g/d、伸度32%、ヤング率は68 g/dであつた。

この糸を加熱アルカリ(NaOH)水溶液に浸漬し、ポリエチレンテレフタレートを溶解除去した。繊維1本当たり、ポリプロピレンが25本、約0.028デニールの連続極細フィラメントが得られた。

実施例 4

第1図の装置において背部分配板孔を731孔とし、一方吐出孔を1ホール(径1mm)とし、海成分としてナイロン6(相対粘度3.4)島成分としてポリエチレンテレフタレート(極限粘度0.9)を用い75対25で冷水中に吐出し、100m/mmでまきとつて未延伸糸を得、5倍延伸し(延伸温度190~200℃)840デニールのチューブレスタイヤのチーフアー用原糸を得た。

この糸の強度は4.5g/dでヤング率は50g/dで一方ナイロン100%のものは、30g/dであつた。またこの糸をギターの弦として用いてテストした所、ナイロン100%品にくらべ、金属音側にずれた音にきこえた。(ただし、スチール弦には遠くおよばないが、音には「はり」がある)このモノフィラメントはナイロン6中に731本のポリエチレンテレフタレートが分散して入っており、ガット軸方向に連続していた。

実施例 5

極限粘度が同じ0.66の値をもつポリエチレンテレフタレートで一方にカーボンブラック2.4%他方は無添加のポリマを用い、第1図の装置に第3図の背部分配孔を有する装置を用いて紡糸した。分配孔径それぞれ0.2mmで孔数は1000である。一方紡出孔数は16で、径は0.3mmである。前者の吐出量は10.6g/minで、後者のそれは7.0g/minである。紡糸は温度は285℃とし、常法に従つて紡糸し、1000m/minで巻き取つた。

次いで300m/minで3.4倍延伸した。得られた糸は3.0デニールで、黒い部分は第5図のタイプに分散しており、かつその部分は繊維軸

*方向に連続していた。この糸は美しい光沢のある深みのある黒色であつた。強度は4.3g/d、伸度43%ヤング率78g/dであつた。

実施例 6

ナイロン6(25℃98%硫酸の1%液の相対粘度 $\eta_r = 3.4$)70部を海、ポリエチレンテレフタレート(極限粘度 $[\eta] = 0.81$, 25℃オルソソクロルフエノール中)30部を島として、島数を比較例として1本(R)(従来の同心円型複合)、47本(E)の2種となるようにそれぞれ口金第1図をセットし紡糸した。紡糸温度は305℃で、取引速度は1000m/minである。

紡糸時の未延伸糸のドラム巻形状はE、Rいずれの場合も良好で、ナイロン単独の場合にみられる未延伸糸の膨潤によるドラムフォームのくずれはみられなかつた。したがつて、ナイロン中にテトロンを含有するための効果の1つはこの未延伸時の寸法安定性にあると言える。この未延伸糸を用いR、Eいずれも205℃の温度にセットされた熱板を用い5.0倍延伸した。Eの場合の方がRの場合より延伸性が良好であつた。ナイロンの高強力ポリエチレンテレフタレートの高ヤング率といった両者の特性を同時に発揮させる分野へのこの繊維の応用として、タイヤコードへの適用性を検討した。なお、比較として市販品のうち特に代表例として、アライド社製タイプ4020とポリマブレンドタイプとしてその構造的特徴を有するEF-121をとり上げた。表-1にその結果を示す。値はRFL接着剤(レゾルシンホルマリソゴムラテックス)で処理後のものであり、処理条件は一律210℃、4%ストレッチである。

SAMPLE	表 1			
	比較例 R(同心円)	本 発 明 E	アライド社 4020	アライド社 EF-121
強 度 (g/d)	6.9	6.5	7.1	6.4
伸 度 (%)	20.3	18.9	21.2	19.8
ヤング率 (g/d)	42.7	44.0	33.5	39.3
F.S値 * (%)	1.1~1.2	1.0~1.1	1.6	1.3~1.4
収 縮 率 ** (%)	3.5	3.6	4.2	8.7
対ゴム接着性 ***	11.7(kg/9mm)	10.2(%)	12.0	10.6

* デュボン法(Brit-Patent 918, 637(1963))によるフラットスポット値、この値が小さいと良好

** 180℃空気中での収縮率

*** RFL接着剤で処理後ゴム中にうめ込み、コードをゴムから引抜く時の引抜き

11

強力 (kg/9mm……ゴム中にうめ込まれたコードの長さ) "テトロン" (ポリエチレンテレフタレートの場合はこの値が2.7kg/9mm前後)

表—1では強度、伸度間には各サンプル間に差は認められない。しかしヤング率はやはりナイロンのみの4020が悪く他はかなり改善されている。特にR、E間における差の理由は明確でないが、Eではポリエチレンテレフタレートが細く分散しているため実質的延伸倍率が増加したととれる。ブレンドタイプと比較した場合特に差が明確となるのはF.S値収縮率においてであり、F.S値は多少のバラツキ範囲はあるが、はつきりと有意差が認められる。すなわち本発明に係る構造のものではその値が1.0~1.1の範囲内でこれと比較される従来の同心円型の場合は1.1以上となっている。この両者間の収縮率上の差はなく、ブレンドの場合には特にこの値が大きくなっている。^{*}

表 — 2

SAMPLE	本 発 明 品	同 心 円	N 6 6 単 独
試験項目			
強 度	7.0	6.9	7.1
伸 度	18.9	19.9	21.0
ヤング率	50.1	48.3	38.9 (g/d)
F. S 値 (%)	1.01	1.05	1.2
収 縮 率 (%)	3.2	3.4	3.2
強度保持率 [*]	92.6	91.1	90.1

^{*} ゴム加硫後の強度保持率 (加硫条件 200°C)

当然のことながらN-66使用のものはN-6使用のものより特性が向上している。ここにおいても本発明によるものが良いことがわかる。

実施例 8

海成分ナイロン6 ($\eta_{sp}/c = 2.35$, 98% H_2SO_4 , 25°C) 70部、島成分ポリエチレンテレフタレート (極限粘度0.66) 30部で第1図に示す口金を一部変更し、1フィラメント当りに含まれる島数を以下に記すごとく変更し、280°Cで押出し紡糸した。ついで160°C延伸し各単糸デニールの繊維とした。1フィラメント当りの島数を増加させ、繊維断面方向に島成分を広く分散させた場合の効果は極めて顕著であり、専門家による官能テストの結果、島数を増加させた

12

^{*} 対ゴムとの接着性もナイロンが表面を形成しているためそこなわれていない。以上総合してみると本発明に係るものが最も優れていると判断される。

実施例 7

実施例6でナイロン6のかわりにナイロン66を用い同様に第1図に示す装置を用い紡糸し島数140のものを得た。

ブランクとして、ナイロン66単独およびポリエチレンテレフタレートを芯 (30部)、ナイロン66 (70部) を海とした同心円型の繊維を紡糸した。得られた未延伸糸を特殊な装置により加圧スチーム (3kg/cm²) 中で連続的に延伸した。この繊維は同心円型繊維より延伸性が良好であつた。この繊維を上ヨリ47t/10cm、下ヨリ48t/10cmのタイヤ用コードとなし通常法に従つて接着剤 (RFL) 処理した。

処理条件は230°C、8%ストレッチである。

この処理コードの特性を表—2に示す。

場合、等しく腰、風合が改善されたことを認めた。この効果をより客観的に表現するために、腰・風合に極めて良い相関のある繊維のねじり、および曲げ特性を測定した。表—1はこの特性値としてのねじり剛性および曲げ剛性の値と島数との関係を求めたものである。表1の右端は海成分のナイロンを蟻酸で溶解した後の残ったポリエチレンテレフタレートよりなる島成分1フィラメント当りのデニールであり、現行の技術をもつてしても均一な0.1デニール以下の超極細繊維を得ることは未だ実現されていないが、本方法のごとく島数を適度に増加させることにより、途中かかる極細繊維に予想される操業上の何のトラブルもなしに、最終段階で海成分を溶解するだけで極めて容易に得られる。製糸性、操業性、生産性を考慮するとかかる超極細繊維を得るためには島数10

以上が特に好ましい。

表

3

島 数	ね じ り 剛 性	曲 げ 剛 性	島1フィラメント 当りのデニール
0	$5.6 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$	$3.4 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$	—
1	$7.5 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$	$5.0 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$	0.90 d
3	$8.6 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$	$5.2 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$	0.30 d
5	$9.1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$	$6.2 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$	0.18 d
10	$9.7 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$	$6.6 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$	0.09 d
24	$9.8 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$	$6.6 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$	~0.04 d
79	$10.2 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$	$6.8 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$	~0.01 d

真光
珠沢
状大

ねじりおよび曲げ剛性において製品の性質が安定するのは島数10以上で、それ以下では曲げる方向によって値がばらつき、それが結局製品の不安定さを増す。

極細島成分フィラメントが著しく真珠状光沢を出すのは0.1 d以下からである。

なお、ねじり剛性の測定は3デニールのモノフィラメントで行なつた。また曲げ剛性の測定は3デニールのモノフィラメントを10本束ねてリング法により行なつた。

実施例9

海成分アイソタクテックポリプロピレン(135℃テトラリン $[\eta] = 1.41$)50部島成分ナイロン6($\eta_r = 2.35$ 、98% H_2SO_4 、25℃)50部で島数を1, 5, 10, 24と4種変え紡糸し、ついで熱ピン、熱板(熱ピン温度85℃、熱板140℃)を用いて延伸*

*し、各2.8 dの繊維を得た。この繊維を3 mmの長さにカットし、抄紙用ビーターにかけフィブリル化しやすさをみた。

15 一部フィブリル化した繊維を取出し、顕微鏡下での観察の結果、海成分のポリプロピレンは、ナイロンの島—島間を結ぶ線上で亀裂が生じ、特にフィブリル化しやすいものとなつていることが確認され、同時にこの効果は島の数が多い方が良いことがわかつた。

以下表—2には島数とフィブリル化しやすさとの関係を示したが、同時に非接合性ポリマー相互の接触界面面積の繊維全体としての面積に対する値を示した。島数が増加するに伴いこの値も大きくなつており、より歪の内在した構造となつているためフィブリル化が生じやすくなると思われる。

表

4

島 数	島成分界面 繊維界面	ビーターにかけてからの時間				
		5 分	10 分	20 分	30 分	60 分
1	0.7	×	×	△	△	※
5	1.6	×	×	△	○	※
10	2.2	×	△	○	◎	◎
24	3.4	△	○	◎	◎	◎

判定基準 × ほとんどフィブリル化していない(40%以下)

△ フィブリル化しているが十分でない(40~70%)

○ ほとんどフィブリル化しているが未フィブリル化部が一部みあたる。(70~90%)

◎ ほとんど完全にフィブリル化している。(90%以上)

※ はく離はしていてもフィブリル化しているとはいえない。

実施例 10

40 海ポリエチレンテレフタレート(トリメリット酸1.5モル%共重合物 $[\eta] = 4.6$)65部、島ポリエチレンテレフタレート($[\eta] = 0.65$)35部として、島数1, 5, 10, 24, 79, の5水準に選り紡糸延伸し、単糸4.

45 2デニールの繊維を得た。この繊維の屈曲強度

15

を0.2g/dの荷重下で2フィラメントを各60°の角度で交叉させ、60C/mimの周期でこすり合せ繊維の切れるまでのこすり合せ回数で表示すると島数と屈曲強度との関係は明白で、島数が増加することにより、屈曲強度も減少して5
いる。このことはこの程度の範囲内では島のより強度の高い成分を1カ所に集中させるよりも分散させた方が抗ビルには良いことを示している。

島 数	屈 曲 強 度
1	1120回
5	1020回
10	996回
24	998回
79	989回

実施例 11

ナイロン6海(TiO₂なしηr=2.30)70部ポリスチレン30部島として第1図の装置を変更して島数を変え280℃で紡糸し、熱ピン90℃、熱板120℃で2.5倍延伸し3.5デニールの繊維を得た。用いたチップはいずれもつや消剤なしの透明なチップであるが、最終的に得られた繊維はおどろくべきことに乳白色もしくは真珠状の光沢を有する不透明体となっていた。この不透明の度合は島の数が多いものほど著しく、25
屈折率(場合によつてはポリマーの配向差による光学的異方性)の異なる2成分間の界面で光の複雑な屈折、反射が生ずるためと思われる。したがつてこのことから、2成分の接触面積が大きく、かつ接触界面の(等価円における)曲率が大きい30
もの、すなわち島数増加し、島1コ当りの繊維横断面において占める面積を小さくしたもののほどこの不透明効果は大となる。デニール増加の場合も考慮して、実際の場合には不透明効果は島数10以上のものが無難である。

表 6	
島 数	官能テスト
0	×
1	×
3	△
5	○
10	◎
24	◎

(注) 官能テストは中空わくに繊維をすきまなく平行に引きそろえてならすけの具合、45

16

光沢の程度をみたもの。

×印…繊維を通してみたとき対象物がぼんやりみえる。

△印…わくを傾けるもしくはわくを振動させる等特定の操作を加えることによりぼんやりみえる。

○印…水をつける等特別の手段によらなくてはみえぬもの。

◎印…水をつけても実質的に対象を識別できぬもの。

なお実施例8は、島の数を多く、したがつて海より硬い島成分を全体に広く分散させた場合の繊維のねじり、曲げ等腰に関与する特性が改良される効果をうたつたもので、引張り等の繊維軸方向に関する性質は島の本数には関係してこないものである。

さらに島の数を多くすることはすなわち相対的に島成分のデニールを小さくすることに対応しているので、極細フィラメントをつくる場合は島が多い方が製糸性、生産性の面から有利であると言える。

実施例9は、親和性のない2種のポリマーを組合せて島の数を増加させた場合、ひび割れ等が生じファイブリラ化しやすくなる効果を示したもので、ファイブリラ化に際しても通常の場合よりもより小さくファイブリラ化するものである。

このファイブリラ化しやすくなる原因として島成分と海成分との接触界面が、島の数と共に増加することによるものと考えられる。

実施例10は抗ビルの効果をうたつたもので単独成分では紡糸性、製糸性に問題が生じやすい極めて抗ビル性を有する成分を海とし、島にそれより安定した成分を用い、操業性の面を改良し、かつ抗ビルの度合を調整する。島数を増加させることにより、比較的強度を有する島成分が細く分散されるため、歪がかかった場合の島1フィラメント当りの応力は大きくなり、島成分が中心付近に1カ所に集中している場合よりも切れやすくなり、抗ビルの効果は高くなる。

40 実施例11は屈折率の異なるポリマー(実際には延伸終了後に配向の度合が異なるものでも良い)を組合せることにより、2成分の界面での複雑な屈折により、不透明化しやすい現象を示したものである。島数を増加させることにより、2成分の界面の増大、界面間での微細な剥離が増大す

17

る。このため不透明化は促進される。

実施例 12

第1図に示す装置において集合口金背部吐出孔を第3図の如くなしその孔数総計1000となるようにし(A側500、B側500)紡出孔を25ホールとなるようにした。この吐出装置を用いてTiO₂ 0.5%を含むポリエチレンテレフタレートにポリエチレングリコール并200002%、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2%を加えたものを1成分(A側)とし、他成分(B側)は全く加えないものを用いて285℃50:50で紡糸した。常法により1500m/mimで引取り98℃熱ピン150℃熱板で3.5倍延伸して3.0dの延伸糸とした。比較用品としてポリエチレンテレフタレート100%のもの、及び上記1成分と同じものであるが、ただ添加剤の量をそれぞれ半量にしたものをそれぞれ糸とした。これらの糸から平織物をつくり、それぞれ5回洗たくした。次いで十分乾燥後湿度65%、RH温度20℃及び40%RH、20℃において、タバコの灰を用いて静電性テストをした。すなわち他方をウール地と全く同様にすり合せ、灰のつき具合を調べた。すなわち、本発明品とポリエチレンテレフタレート100%品とでは灰のつき具合が相当ことなり本発明品はほとんど付着しなかつた。もう1つの比較対照品である添加剤がそれぞれ半量すなわち1%づつ入ったポリマ(全体としては添加剤は本発明と同量)からなる100%と比較した所、灰のつき具合が低湿度のとき、はつきりと本発明品の方が優れていた。本発明の1成分と他成分の関係は第5図のように添加剤の入っている所が不規則な分散状態で入っており、それらが繊維軸方向に連らなっていた。計算で考えると20本分散しているようになるはずであるが、成分比が50:50であるためか本数のばらつき範囲が10~20本で混入していた。

実施例 13

ポリアクリロニトリルにアリルスルホン酸ソーダ0.5モル%、メチルアクリレート4モル%共重合したジメチルスルフォキシド18%溶液とポリビニールアルコール15%、ジメチルスルフォキシド溶液を用い、前者を島成分として40%、後者を海成分として60%とし、第1図に示すような島成分が16本になるような

18

被覆型背部吐出孔をもち、集合口金吐出孔16ホールかつ孔径0.8mmの装置で特に、集合口金のロート部をゆるやかに集合するV字型とし、ノルマルブタノール中に湿式紡糸し、3m/mimで引き取り80~98℃に加熱されたH₂SO₄を含む飽和Na₂SO₄液中で4.0倍延伸した。延伸した糸は計算上3デニール16フィラメントであるが半ば融着していた。そのままその糸を熱水中につけた所単糸平均約0.1デニールの極細糸を得た。普通の湿式紡糸では、このような極細ポリアクリロニトリル系繊維は紡糸できない。

(ただし、ここで紡糸した糸は非円形で同時に島成分も変形し、1部口金内部の洗浄不良のためか島成分が合流し太デニールになっている所があった。)

特許請求の範囲

1 繊維軸方向に連続的に配列された少なくとも3本の繊維成分が相接して集合し1本の繊維となっており、前記細繊維成分は、繊維軸方向に連続的に配列され相接する少なくとも2種の高分子成分から形成され、しかも少なくとも2種の高分子成分のうちの同一の1種が他の高分子成分を包囲して各細繊維の最外周面に位置し各細繊維成分の集合においてそれらの界面を紡糸時に消失したことを特徴とする高度の高分子相互配列体からなる繊維。

2 繊維軸方向に連続的に配列された少なくとも3本の繊維成分が相接して集合し1本の繊維となっており、前記細繊維成分は、繊維軸方向に連続的に配列され相接する少なくとも2種の高分子成分から形成され、少なくとも2種の高分子成分のうち少なくとも2種の高分子成分が細繊維成分の表面に露出され、各細繊維成分の集合において細繊維成分の表面に露出された同種の高分子成分の界面を紡糸時に消失したことを特徴とする高度の高分子相互配列体からなる繊維。

3 少なくとも2種の高分子成分を複合流として、あるいは複合流を形成する状態で第1の紡出を行ない、これら複合流の少なくとも3本を集めて複々合流を形成し、これを1つの紡出孔より第2の紡出を行ない繊維となして引き取ることを特徴とする高度の高分子相互配列体からなる繊維の製造方法。

4 匣体より形成され下面に紡糸口金板を有する口金パックにおいて、紡糸口金板の1つの紡糸孔

19

20

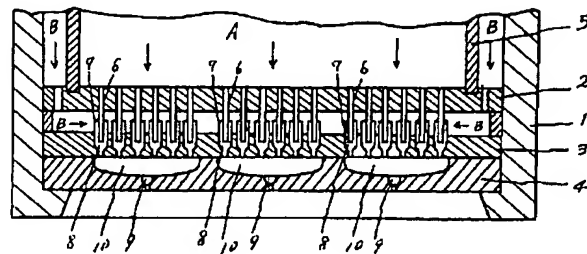
に対し、複々合流を形成する1つのセルが位置し、
該セル内で少なくとも3本の複合流の集合流を形
成する被覆複合型吐出機構若しくははり合わせ複
合型吐出機構又は並進型吐出機構が前記セルに対
して設けられ、前記各吐出機構に対し少なくとも
2種の高分子成分の供給源がそれぞれ連絡されて
いることを特徴とする高度の高分子相互配列体か

らなる繊維の製造装置。

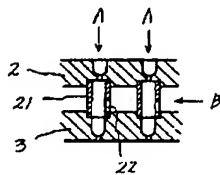
引用文献

特 公 昭40-9047

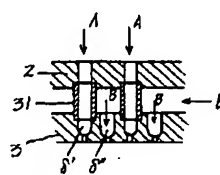
第1図



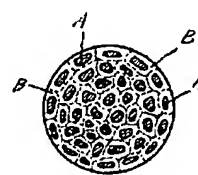
第2図



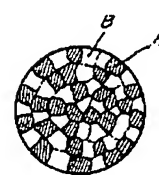
第3図



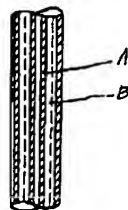
第4図



第5図



第6図



(第3産業部門) 特許異議申立による公報の訂正 (昭和46年6月2日発行)

昭和40年特許願第76311号の明細書(特公昭44-9637号、昭44.5.6発行の特許公報3-522号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第597285号—

47 E 0
47 E 22

記

1 第1頁右段第36行「～が得られる。」の次に「(1)液体の粘性によるダンピング効果により吹きつけられた繊維が液体面に完全に捕集され繊維の飛散による消失はない。(2)液体の粘性によるダンピングのため繊維の損傷はなく、しかも繊維の分散を均一化せしめる。(3)繊維の飛散がなく厚さが均一でしかも柔軟なシート状物となる。」を挿入する。

昭和41年特許願第560号の明細書(特公昭44-18369号、昭44.8.12発行の特許公報3-537号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特記第597286号—

42 D 0
44 A 0
42 G 0
42 A 3

記

- 1 「発名の名称」を「高度の高分子相互配列体からなる繊維の製造方法及びその装置」と補正する。
- 2 第1頁左段第29行及び同第33行「繊維」を「繊維の製造方法及び装置」と補正する。
- 3 第2頁左段第10～11行「繊維およびその製造方法」を「繊維の製造方法およびその装置」と補正する。
- 4 第4頁右段第20行「本発明に係る」を削除する。
- 5 「特許請求の範囲」の項の「第1項」及び「第2項」を削除する。

昭和39年特許願第30733号の明細書(特公昭44-15127号、昭44.7.5発行の特許公報3-532号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第597442号—

42 D 24
25 H 361
26 B 151

記

1 第4頁右段末行～第5頁左段下から4行目「実施例1～x線小角散乱能8.7」を「実施例1 DMSO 400部中にAN/アクリル酸メチル/アリルスルホン酸ナトリウム/アリルスルホン酸 $\frac{1}{2}$ カルシウム=95.5/3.5/0.43/0.57mol%(A)よりなるモノマー混合物を100部と着色防止剤として三フッ化酢酸を0.2%(対モノマー量)、重合連鎖移動剤として1-ドデシルメルカプタン0.3%(対モノマー量)、AIBN開始剤を1.2%(対モノマー量)加え、重合温度50℃で窒素ガス吹込み下でカキマゼして重合する。重合時間48時間で収率93.8%、重合体の $[\eta]$ 1.51、原液粘度